

Um einen Ueberblick über die bis jetzt dargestellten Trithioaldehyde und ihre Isomerien zu gewähren, habe ich diese Körper in vorstehender Tabelle zusammengestellt, in welcher diejenigen Tri-thioderivate mit einem Stern bezeichnet sind, die schon früher beschrieben wurden.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

28. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber *o*-Nitrobenzylmercaptan.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Das *o*-Amidobenzylmercaptan ist letzthin¹⁾ von Gabriel und Posner beschrieben worden, die es durch Reduction des *o*-Nitrobenzyldisulfids $[\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2$ dargestellt haben.

Da wir annahmen, dass sich das genannte Amidomercaptan bequemer aus der zugehörigen Nitroverbindung werde gewinnen lassen, haben wir letztere zu bereiten versucht und zwar durch Spaltung des *o*-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$.

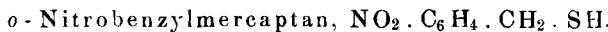
Zur Darstellung dieses Esters soll man nach der kürzlich gegebenen Vorschrift¹⁾ eine Lösung von 50 Theilen *o*-Nitrobenzylrhodanid in 250 ccm Vitriolöl über Nacht in Eis stehen lassen und alsdann auf Eisstücke gießen; nach unseren Beobachtungen genügt es jedoch, die Schwefelsäurelösung nur 10 Stunden im Eis zu belassen: diese Abkürzung ist deshalb von Werth, weil es bei längerer Einwirkung des Vitriolöls gegen 0° doch leicht zu einer Entwicklung von Schwefigsäure, d. h. zu einer Oxydation kommt, welche zur Folge hat, dass beim Aufgiessen der Lösung auf Eisstücke ein schmieriges Product erhalten wird, welches bei den nunmehr zu schildernden Umsetzungen viel schlechtere Ausbeuten giebt, als ein in richtiger Weise bereitetes, bald krystallinisch erstarrendes Präparat.

Spaltung des Carbaminthiolsäure-*o*-nitrobenzylesters.

Werden 2 g des Esters mit 20 ccm rauchender Salzsäure 4 Stunden lang auf 100° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen des Rohres mit den Gasen Schwefelwasserstoff; aus der farblosen Flüssigkeit hat sich viel Salmiak abgeschieden; an den Wandungen haftet ein bräunliches Oel. Man unterwirft das Ganze der Dampfdestillation,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1025.

wobei ziemlich langsam gelbliche Oeltropfen übergehen, die man durch Abkühlen der Destillate mit Eis zum Erstarren bringt und dann abfiltrirt. Der Körper ist das gewünschte



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_2$.

Procente: C 49.7, H 4.2.

Gef. " " 49.4, " 4.3.

Bequemer als in Einschlusstüpfen wird das Mercaptan in der Weise bereitet, dass man rohen Nitrobenzylcarbaminothiolester mit der 10fachen Menge 20 prozentiger Salzsäure am Rückflusskühler 2 Stunden lang kocht und alsdann das Mercaptan direct aus dem Kochkolben mittels Wasserdampfs abblässt.

Das Mercaptan löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, krystallisiert aus seiner concentrirten Lösung in Methylalkohol oder Essigester beim starken Abkühlen in langen gelben Nadeln vom Schmp. $42 - 44^\circ$, besitzt einen eigenthümlichen, besonders in der Hitze stechenden Geruch, brennt auf den empfindlicheren Stellen der Haut und zersetzt sich bei der Destillation unter Aufschäumen und Bildung eines gelben Rauches, während Schwefligsäure entweicht und ein braunschwarzes Harz hinterbleibt. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als die Hälfte des angewandten rohen Nitrobenzylcarbaminothioesters, d. h. über 60° der Theorie.

Mit dem Nitrobenzylmercaptan ist zweifellos identisch das angebliche Nitrobenzyldisulfid.

$(\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6)_2\text{S}_2$ vom Schmp. 47° , welches Jahoda¹⁾ als Nebenproduct des o-Nitrobenzylsulfids bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid erhalten hat; das wahre o-Nitrobenzyldisulfid bildet sich nach Cassirer²⁾ bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid und schmilzt erst bei $112 - 113^\circ$.

Dieses Disulfid entsteht auch, wie zu erwarten war, mit Leichtigkeit aus dem Mercaptan; versetzt man eine alkoholische Lösung des letzteren mit Jodlösung, so verschwindet die Jodfärbung sofort und scheidet sich das Disulfid vom Schmp. $112 - 113^\circ$ aus.

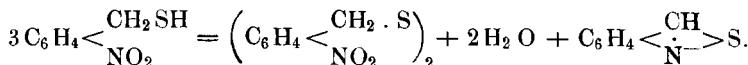
Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das Mercaptan unter dem Einfluss des Alkalis: Beim Uebergießen der Substanz mit 33 prozentiger Kalilauge entsteht unter merklicher Selbsterwärmung momentan eine tiefrothe Lösung, die sich aber sofort in eine heiligelbe Krystall-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 874; diese Berichte 23, Ref. 149—50.

²⁾ Diese Berichte 25, 3028.

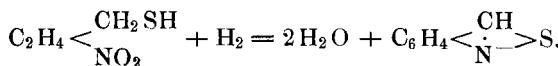
masse verwandelt; mit starker Salzsäure kann man derselben Benzisothiazol¹⁾ (nachgewiesen durch den Geruch, sowie durch den Schmelzpunkt des Pikrats, 124°) entziehen, während als säureunlöslicher Rückstand Nitrobenzyldisulfid vom Schmp. 112—113° verbleibt.

Da sich das Benzisothiazol als Reductionsproduct, das Disulfid als Oxydationsproduct des Mercaptans auffassen lässt, erklärt sich der Vorgang unter der Annahme, dass in der alkalischen Lösung ein Theil des Nitrobenzylmercaptans auf Kosten des anderen oxydiert wird, im Sinne folgender Gleichung:

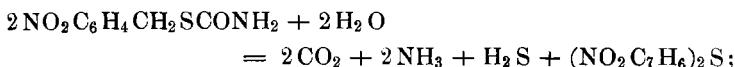


Auf Zusatz von alkoholischer Bleiacetatlösung fällt aus einer alkoholischen Lösung des Nitrobenzylmercaptans das Bleisalz desselben als orangegegelber, krystallinischer Niederschlag aus.

Uebergiesst man 3 g o-Nitrobenzylmercaptopan mit 20 ccm starker Salzsäure und fügt 13 g krystallisiertes Zinnchlorür hinzu, so entsteht unter freiwilliger Erwärmung und Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff ein farbloser Krystallbrei, aus welchem sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Wasserdampf etwa 0.8 g Benzoisothiazol abblasen liessen. Die Bildung dieser Base drückt folgende Gleichung aus:



Wie weiter oben angegeben worden ist, werden bei der Darstellung des Nitromercaptans aus dem Carbaminthiolester nur etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Dass Nebenreactionen eintreten, verräth schon die reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Oeffnen des Digestionsrohres; die Bildung dieses Gases konnte nun darauf beruhen, dass ein Theil des Thioesters resp. Nitrobenzylmercaptans unter dem Einfluss der Salzsäure unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Sulfid verwandelt worden war:



in der That blieb nach dem Abblasen des Mercaptans im Kolben ein Rückstand, der sich durch Schmelzpunkt und Analyse:

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

Procente: C 55.3, H 4.0,

Gef. » » 55.0, » 4.0,

als o-Nitrobenzylsulfid ergab.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1028.

In ganz ähnlicher Weise hatte sich aus dem bei der Spaltung des Methylphenpenthiazols wohl zunächst entstandenen *o*-Amidobenzylmercaptan das entsprechende Sulfid ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_6)_2\text{S}$ gebildet¹).

o-Nitrobenzylmethylsulfid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{N}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$, wird erhalten, wenn man 40 g Nitrobenzylmercaptan in ca. 250 g Holzgeist löst, die Lösung in einer Kältemischung abkühlt, eine Lösung von 5.5 g Natrium in ca. 250 ccm Holzgeist unter Kühlung allmählich hinzugiebt und alsdann die rothgelb gewordene Mischung mit 36 g Jodmethyl versetzt. Die Flüssigkeit wird nach wenigen Minuten wieder hellgelb. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde bläst man Wasserdampf hindurch, welcher zunächst den Holzgeist verjagt und alsdann langsam die neue Methylverbindung in Form gelblicher Oelträpfchen übertreibt. Mit Aether ausgezogen bildet sie ein dickliches, gelbliches Oel, welches bei der Analyse eine nur annähernd stimmende Zahl für den Schwefelgehalt ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NSO}_2$.

Procente: S 17.2.

Gef. » » 16.7.

Doch machen die weiteren Umsetzungen es zweifellos, dass der Körper die angenommene Formel hat.

Wird die Methylverbindung mit der doppelten Menge Jodmethyl im Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt oder über Nacht stehen gelassen, so ist eine bräunliche, harte Krystallmasse entstanden, welche sich beim Erwärmen mit Wasser theilweise löst, theilweise als braunes, bald erstarrendes Oel ungelöst bleibt; dabei macht sich ein stechender, die Augen sehr heftig angreifender Geruch bemerkbar, der von Nitrobenzyljodid herröhrt. — Der in Wasser übergegangene Anteil blieb nach Verdunsten desselben als farblose Krystallmasse zurück und erwies sich durch seine Eigenschaften sowie durch die von Hrn. Stud. Wohlwill ausgeführten Analysen (Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_9\text{SJ} : \text{J} = 62.3$, S = 15.7, gef. S = 62.6, S = 15.7) als Trimethylsulfinjodid, $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$. Der wasserunlösliche Anteil ergab beim Umkrystallisiren aus warmem Holzgeist einen Brei gelblicher Nadeln; dieser färbte sich nach dem Absaugen allmählich dunkler, schmolz unscharf zwischen $67-70^\circ$, roch beständig nach Schwefelmethyl und verlor im Exsiccator langsam aber stetig an Gewicht. Die Analysen ergaben denn auch Zahlen, welche zwischen denjenigen liegen, die sich einerseits für das erwartete Nitrobenzyldimethylsulfinjodid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, andererseits für das aus letzterem nach Abzug von Methylsulfid hinterbleibende *o*-Nitrobenzyljodid (Schmp. 75°) berechnen:

¹⁾ Diese Berichte 27, 3520.

Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$	Gefund.	Ber. für $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{J}$
C 33.2	33.3	31.9
H 3.7	2.6	2.3
S 9.9	1.9	—
J 39.1	42.4	48.3

Um des anscheinend unbeständigen Sulfins auf anderem Wege habhaft zu werden, haben wir *o*-Nitrobenzyljodid¹⁾ vom Schmp. 75° in überschüssigem Schwefelmethyl gelöst, worauf sich nach kurzer Zeit ein Krystallbrei ausschied, der aus bernsteingelben Prismen bestand und offenbar das Nitrobenzyldimethylsulfinjodid darstellt: allein von ihrer Analyse wurde Abstand genommen, da auch sie über Schwefelsäure beständig an Gewicht verloren und dabei dunkler und trübe wurden.

o-Amidobenzylmethylsulfid, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SCH}_3$,

stellt man zweckmäßig in der Weise dar, das man Zinkstaub mit Eisessig übergiesst und verröhrt, alsdann Nitrobenzylmethylsulfid allmählich unter Umschütteln eingesetzt und der jedesmal eintretenden Erwärmung durch mäßige Kühlung begegnet; schliesslich erhitzt man so lange, bis der über dem Zinkstaub stehende Eisessig nicht mehr gelb, sondern völlig oder doch fast farblos geworden ist. Dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, welcher die neue Base als schwach gelbes Oel ins Destillat treibt. Sie siedet bei 277—278° (751 mm Druck) und besitzt widerlichen Geruch.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NS}$.

Procente: C 62.7, H 7.2, N 9.2.

Gef. » » 62.4, » 7.4, » 9.5.

Die Base wird noch nicht bei — 18° fest, erstarrt mit starker Salzsäure übergossen zu langen weissen Nadeln eines Chlorhydrats, und liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid zunächst eine Trübung, dann eine krystallinische Fällung, die sich jedoch bald in eine bräunliche Schmiere verwandelt.

Ihr Acetyl derivat, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH C}_7\text{H}_6\text{SCH}_3$, krystallisiert aus siedendem Ligroin oder aus wenig Alkohol in zarten schneeweissen Nadelchen vom Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}$.

Procente: S 16.4.

Gef. » » 16.5.

Das Benzoyl product, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{SCH}_3$, krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 118°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSO}$.

Procente: S 12.5.

Gef. » » 12.2.

¹⁾ Kumpf, Ann. d. Chem. 224, 103.

Lässt man eine methylalkoholische Lösung des Jodhydrates von Amidobenzylmethylsulfid mit Jodmethyl oder eine Lösung der freien Base in Jodmethyl einige Tage stehen, so scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist als Trimethylsulfin-jodid erkannt wurden.

29. O. Kühling: Ueber den Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste. II.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In meinen früheren Mittheilungen über den gleichen Gegenstand (diese Berichte 28, 41 und 523) habe ich angenommen, dass bei der unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Diphenylderivaten verlaufenden Einwirkung von *p*-Nitrophenylnitrosaminatrium auf cyclische Verbindungen der nach Abspaltung der Diazogruppe entstandene Rest in die Parastellung zum Substituenten der cyclischen Verbindung bezw. in die γ -Stellung des Pyridinkerns tritt. Die weiteren Untersuchungen haben indess gezeigt, dass das loc. cit. beschriebene Nitrophenylpyridin nicht in der γ -, sondern in der α -Stellung substituiert ist, und dass wahrscheinlich in allen anderen Fällen neben den di-*para*- gleichzeitig das ortho-*para*-Derivat gebildet wird. Ein direchter Nachweis für die letztere Annahme ist für die Producte der Einwirkung der Diazoverbindung auf Nitrobenzol geliefert worden; die Versuche, welche den Constitutionsnachweis für die aus Toluol entstandenen Verbindungen bringen sollten, haben bisher nicht zum Ziel geführt, sollen aber in anderer Richtung wieder aufgenommen werden. Die Producte aus Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoëster, Phenetol und Benzylalkohol wurden in zu geringer Menge erhalten, um eine weitere Verarbeitung zu gestatten. — Im Anschluss an die angedeuteten Untersuchungen habe ich noch die Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminatrium auf Chinolin und Naphtalin studirt und beschreibe unten kurz die Reactionsproducte; über die Stellung des eingeführten Nitrobenzolrestes im Chinolin- bzw. Napthalinkern haben weitere Versuche zu entscheiden.

Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminatrium auf Nitrobenzol.

Die Componenten wurden in der früher (diese Berichte 28, 524) beschriebenen Weise durch Vermittlung von Eisessig zur Condensation gebracht und das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Die zurückbleibende verharzte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten